

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-118424

⑤ Int.Cl.⁴
C 08 G 73/10
77/42
C 08 L 79/08

識別記号
101

厅内整理番号
2102-4 J
7016-4 J
2102-4 J

④公開 昭和61年(1986)6月5日

④発明の名称 可溶性シリコーン-イミドコポリマー

◎特 開 照60-231489

出 現 昭60(1985)10月18日

優先權主張 @1984年10月19日 @米國(U.S.)@662930

⑦発明者 チヤン・ジエン・リー アメリカ合衆国、ニューヨーク州、バルストン・レイク、
バーリング・ブッシュ・ブルーバード、14番

⑦出願人 ゼネラル・エレクトリック、カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ

◎代 理 人 弗理士 生沼 德二

四

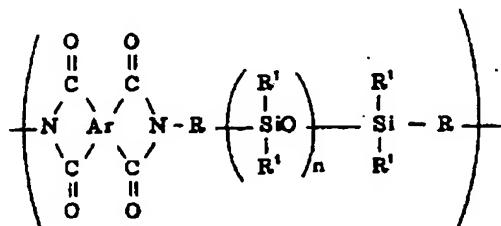
1 発明の名称

可溶性シリコーン-イミドコポリマー

3. 特許請求の範囲

(1) ガラス転移温度が低いポリマーブロック少なくとも1つとガラス転移温度が高いポリマーブロック少なくとも1つとを有するシロキサン-イミドコポリマー組成物。

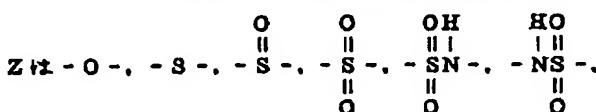
(2) ガラス転移温度が低い少なくとも1つのポリマー・ブロックが式:



[式中、Arは四価の芳香族基であり、Rは置換基しくは非置換のヒドロカルビレン基または式：

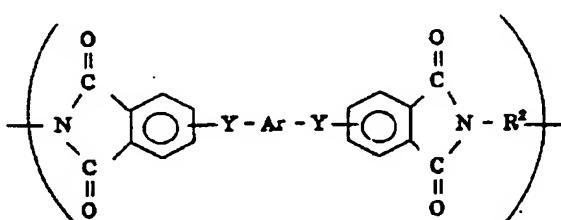
$$= \Theta = Z = R^3 =$$

(末尾、0は置換または非構造の香草蒸蒸であり、

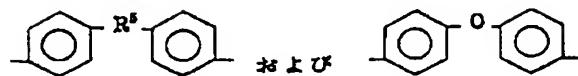
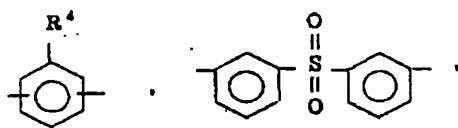


HO OH O O
 $\text{---NC---, ---CN---, ---C---O---$ または ---O---C--- であ
 り、 R^3 は置換または非置換のヒドロカルビレン
 である) の基であり、各 R^1 はそれぞれ独立に選
 択された置換または非置換のヒドロカルビル基で
 あり、ロは / に等しいかまたはこれより大きい整
 数である] を有することを特徴とする特許請求の
 範囲第 1 項に記載の組成物。

(3) ガラス転移温度が高い少なくとも1つのポリマー・ブロックが式:

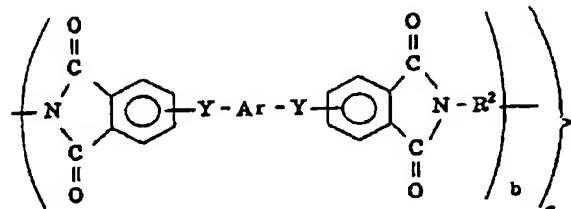
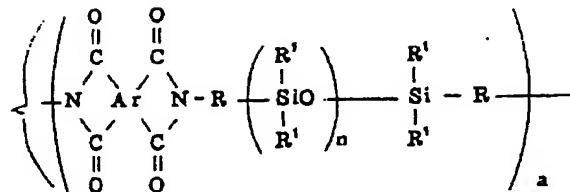


(式中、Ar¹は二価の芳香族基であり、R²は



(式中、R⁴は炭素原子を1～9個有するアルキル基であり、R⁵は炭素原子を1～4個有するアルキレン基である)から成る群から選択された基であり、Yは酸素またはイオウである]を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

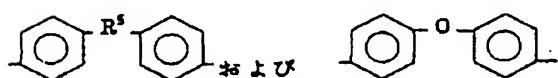
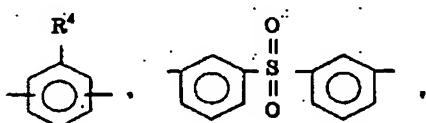
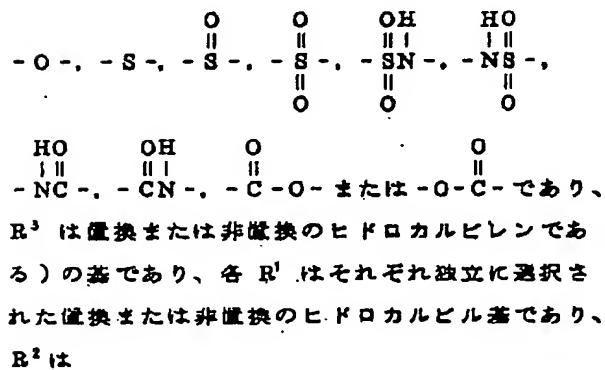
(4) 一般式：



[式中、各Ar¹はそれぞれ独立に選択された芳香族基であり、R²は置換もしくは非置換のヒドロカルビレン基または式：



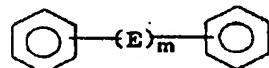
(式中、Qは置換または非置換の芳香族基であり、Zは



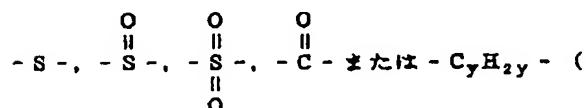
(式中、R⁴は炭素原子を1～9個有するアルキル基であり、R⁵は炭素原子を1～4個有するアルキ

レン基である)から成る群から選択された基であり、Yは酸素またはイオウであり、a, b, cおよびロは全て1に等しいかまたはこれより大きい整数である]を有するジグライム可溶性シロキサン-イミドコポリマー組成物。

(5) 少なくとも1個のAr¹がベンゼン核、ナフタレン核または式：

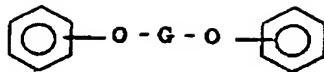


[式中、mは0または1であり、Eは-O-、

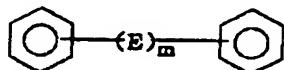


ただし、yは1～9の整数である)である]の核を有することを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の組成物。

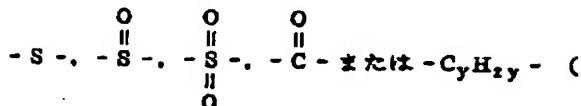
(6) 少なくとも1個のAr¹が式：



[式中、Gはフェニレンまたは式：

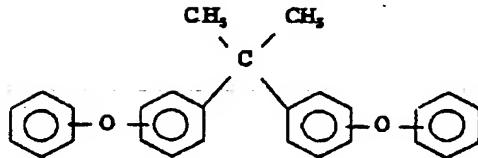


[式中、mは0または1であり、Eは-O-、



ただし、yは1～mの整数である)である]の基である]を有することを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の組成物。

(7) 少なくとも1個のAr基が式：



を有することを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の組成物。

(8) Rが低級アルキレン基であることを特徴とする特許請求の範囲第4項、第5項または第6項のいずれかに記載の組成物。

(9) R¹がメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ビニルおよび3,3,3-トリフルオロブロピル基からそれぞれ独立に選択されることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(10) nが5～100の整数であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(11) Yが環素であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(12) R⁴が炭素原子を1～3個有しており、R⁵が炭素原子を1または2個有していることを特徴

とする特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(13) 感光性の基を少なくとも1つ含有することを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(14) 前記感光性の基がアクリレート類、シンナメート類、2,3-ジフェニルシクロプロペノールエステル類またはこれらの混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載の組成物。

(15) (A) 適当な溶媒中で、

(I) 有機二無水物を、ジアミノで末端停止したポリシロキサンと、および

(II) 有機二無水物を有機ジアミンと、反応させ、

(B) (A)(I)の反応生成物を(A)(II)の反応生成物と混合し、これらを反応させ、

(C) (B)の反応生成物を加熱してイミド化することからなる、ガラス転移温度が低いポリマーブロックを少なくとも1つとガラス転移温度が高いポリマーブロックを少なくとも1つ有するシロキサン-イミドコポリマー組成物の製造方法。

(16) さらに、反応溶媒を蒸発させることを含む

ことを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の方法。

(17) さらに、無溶媒組成物をジグライムに溶解させることを含むことを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法。

(18) (A) 適当な溶媒中で、

(I) 有機二無水物、有機ジアミン、およびジアミンで末端停止したポリシロキサン(ただし、有機二無水物のモル量は有機ジアミンとジアミノで末端停止したポリシロキサンのモル量の和にはほぼ等しい)を反応させ、

(B) 反応生成物を加熱してイミド化することからなる、ガラス転移温度が低いポリマーブロックを少なくとも1つとガラス転移温度が高いポリマーブロックを少なくとも1つ有するシロキサン-イミドコポリマー組成物の製造方法。

(19) さらに、反応溶媒を蒸発させることを含むことを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の方法。

(20) さらに、無溶媒組成物をジグライムに溶解

させることを含むことを特徴とする特許請求の範囲第19項に記載の方法。

② 基体上に、特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項に記載の組成物を有する物品。

④ 基体が電子デバイスであることを特徴とする特許請求の範囲第21項に記載の物品。

四 特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項に記載の組成物を基体に塗布することからなる物品の製造方法。

② 組成物を基体中で塗布することを特徴とする特許請求の範囲第23項に記載の方法。

四 加熱して溶媒を蒸発させることを特徴とする特許請求の範囲第24項に記載の方法。

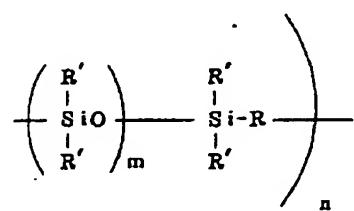
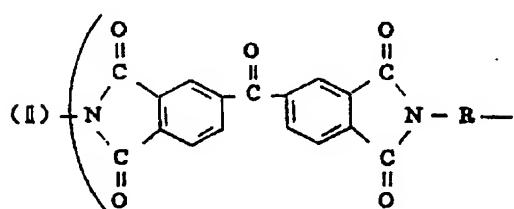
3. 発明の詳細な説明

発明の背景

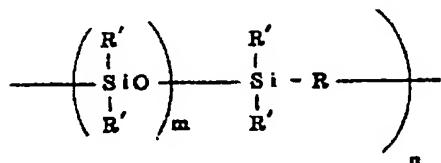
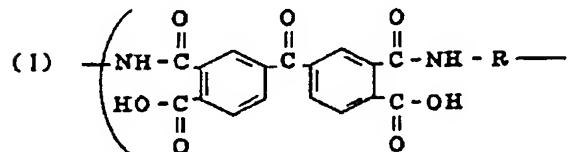
本発明はシロキサン単位とイミド単位の両者を有するポリマー組成物に係る。さらに特定すると本発明はジグライム(すなわちジグリコールメチルエーテル類)に可溶なシロキサン-イミドコポリマーに係る。

性の高い溶媒に可溶であり、この形態で末端ユーザーに供給されている。

典型的な場合、末端ユーザーがポリアミド酸のコーティングを基体上に塗布した後約150°C～約400°Cの温度に加熱して溶媒を除去しつつ環化を起こさせてたとえば次式(I)を有するシロキサン-イミドコポリマーを形成することによって、シロキサン-イミドポリマーが作られる。



たとえばジアミノシロキサンと、ベンゾフエノン二無水物のような二無水物とを反応させて次式(I)を有するポリアミド酸を得ることによつてシロキサン-イミドコポリマーを製造できることは業界で公知である。



ここで、Rは二価の炭化水素基であり、R'は一価の炭化水素基であり、mは1より大きい整数であり、nは10より大きい整数である。これらのポリアミド酸はN-メチルビロリドンのような極

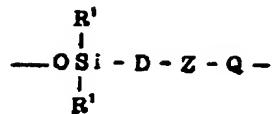
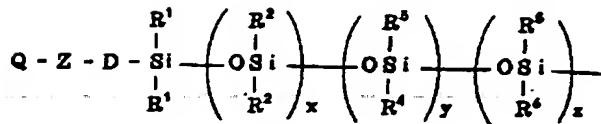
これらのポリイミドは、半導体その他の電子デバイスの保護コーティングとして有用ではあるが、普通の有機酸のほとんどに不溶であるという欠陥を有している。このポリアミド酸を150°C～400°Cの温度に加熱する必要があるというこの方法の別の欠点は、多くの半導体デバイスが、デバイス自身に悪影響を及ぼすことなしには、そのような高温に加熱することができないということである。さらに、このアミド酸は加水分解によって、末端ユーザーが使用しようとする際に、当然完全なイミド化を妨げることになる、カルボン酸を形成し得るということが当業者には理解されよう。したがつて、アミド酸の形態ではなくイミドの形態で塗布し得るポリイミドを提供することが望まれる。

ホルブ(Holub)の米国特許第3,325,450号には、上記の式(I)のポリイミド-シロキサンと、ジアミノシロキサンと有機二無水物を反応させてポリアミド酸を形成し、その後このポリアミド酸を加熱してイミド化することによるその製法と

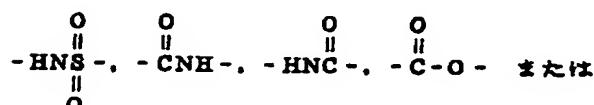
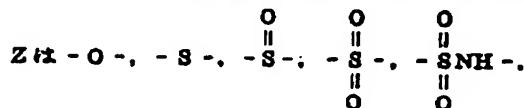
が開示されている。ホルブ(Holub)の教示の変形は米国特許第3,392,144号、第34,35,002号、第3,553,282号、第3,558,741号、第3,663,728号および第3,740,305号にみることができる。

バージャー(Berger)の米国特許第4,030,948号には、テトラカルボン酸二無水物、有機ジアミンおよびジ(アミノアルキル)ポリシロキサンの反応生成物であるポリイミドコポリマーが開示されている。ここでジ(アミノアルキル)ポリシロキサンはポリマーの全アミン必要量の1/2～1/4モルを構成している。

バージャー(Berger)の米国特許第4,395,527号には、次式のシロキサン単位を含有するポリイミドによつてポリイミドの溶解性と接着性が改良されることが開示されている。



ここで、Qは置換または非置換の芳香族基であり、



それ独立して0～100の値を有する。一般にこのようなポリイミドは、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、テトラメチレンスルホン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ブチロラクトンおよびN-アセチル-2-ピロリドンのような極性溶媒の他に、ジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンのような塩素化炭化水素溶媒に可溶であるとされている。さらにバージャー(Berger)の教示するところでは、出発物の1つとしてジエーテル含有無水物を使用すると、得られるポリイミドは上記の塩素化炭化水素溶媒と極性溶媒ばかりでなく、これがシロキサン単位を含有する場合、ポリイミドはエチレングリコールおよび縮合したポリエチレンケリコール類のモノアルキルおよび/またはジアルキルエーテル類および/または5員以上の環を含有する環状エーテル類から誘導される溶媒、たとえばジグライム

にも可溶である。しかし、バージャー(Berger)はポリイミドのジグライムに対する溶解度には限界があることを明らかにしている。バージャー(Berger)によるとジグライムに可溶なイミド-シロキサンポリマーを得たければ普通には使用しない、したがつてかなり高価なモノマーを用いる必要があることが当業者には認識されるであろう。別の一一面でバージャー(Berger)が当業界に教示しているのは、シロキサン単位を含有するポリイミドが従来のポリイミドのガラス転移温度(Tg)の350°Cに比べてずっと低い、たとえば40°C程度のTgを有しているということである。したがつてこれらは従来技術のポリイミドより容易に溶解流动するであろう。

発明の概要

本発明の1つの目的は、通常使用しない高価な材料から製造するのではない、ジグライムに可溶なシロキサン-イミドコポリマーを提供することである。

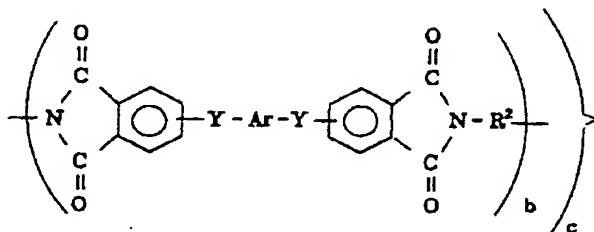
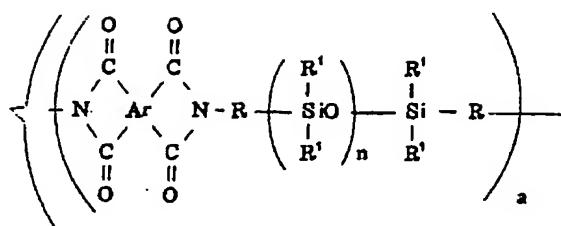
本発明の別の目的は、従来技術のシロキサン

-イミドコポリマーや有機イミドポリマーより広い有用な加工処理範囲を有する組成物を得るべく2つのガラス転移温度をもつシロキサン-イミドコポリマーを提供することである。

その他の目的と利点は以下の本発明の説明と添付の特許請求の範囲の記載から当業者には明らかであろう。

本発明はその最も広い面において、ガラス転移温度が低いポリマーブロックを少なくとも1つとガラス転移温度が高いポリマーブロックを少なくとも1つ有するジグライム可溶性シロキサン-イミドコポリマーからなる。

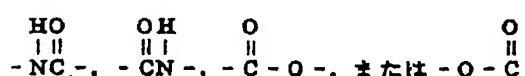
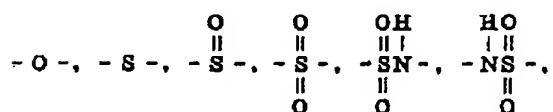
このジグライム可溶性のシロキサン-イミドコポリマーは次の一般式を有するのが好ましい。



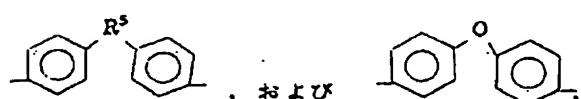
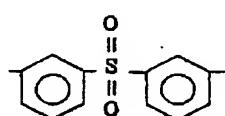
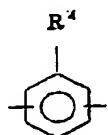
ここで、各 Ar はそれぞれ独立して選択された芳香族基であり、 R は置換もしくは非置換のヒドロカルビレン基または次式の基である。



ただし、 Q は置換または非置換の芳香族基であり、 Z は



であり、 R⁵ は置換または非置換のヒドロカルビレンである。また上記式中、各 R¹ はそれぞれ独立に選択された置換または非置換のヒドロカルビル基であり、 R² は



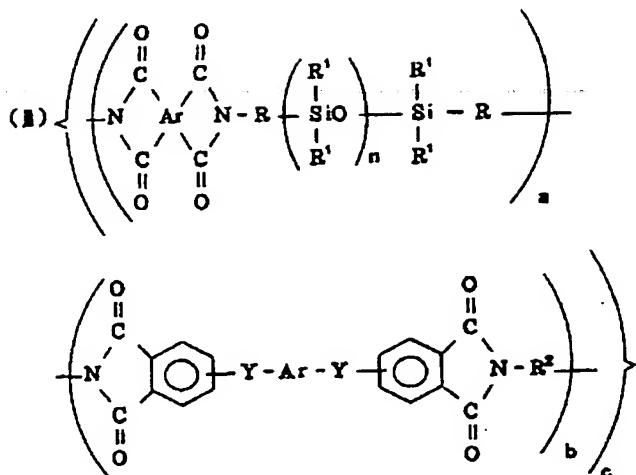
(ただし、 R⁴ は炭素原子を 1 ～ 9 個有するアル

キル基であり、 R⁵ は炭素原子を 1 ～ 4 個有するアルキレン基である) から成る群から選択された基であり、 Y は酸素またはイオウであり、 a, b, c および d は全て 1 に等しいかまたはそれ以上の整数である。

発明の説明

本発明によつて、低いガラス転移温度 (T_{g1}) のポリマーブロックを少なくとも 1 つと高いガラス転移温度 (T_{g2}) のポリマーブロックを少なくとも 1 つと有するジグライム可溶性シロキサン-イミドコポリマーが得られる。

通常本発明のジグライム可溶性シロキサン-イミドコポリマーは次の一般式 (I) をもつている。



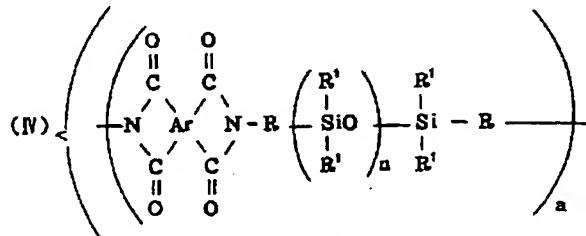
ここで、各 Ar はそれぞれ独立して芳香族基であり、 R は置換もしくは非置換のヒドロカルビレン基または次式の基である。



ただし、 Q は置換または非置換の芳香族基であり、 Z は

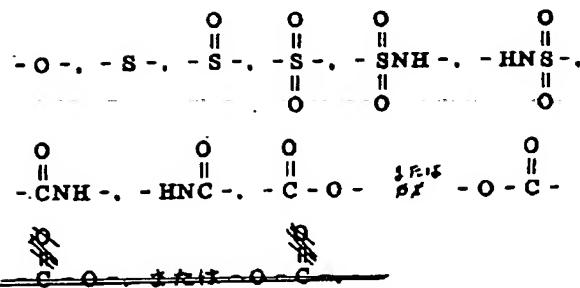
ただし、 R^4 は炭素原子を $1\sim 7$ 個有するアルキル基であり、 R^5 は炭素原子を $1\sim 4$ 個有するアルキレン基である。さらに上記一般式 (II) 中、 Y は酸素またはイオウであり、 a 、 b 、 c および n は全て 1 に等しいかまたはそれより大きい整数である。

本発明のコポリマーの低いガラス転移温度（約 $-110\sim 0^\circ\text{C}$ が好ましい）を有するブロックは次式 (IV) のシロキサン-イミドポリマー単位から得られる。

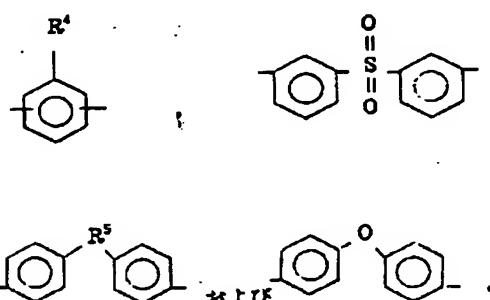


さらに、ジオルガノシロキシ単位が存在するためある程度の柔軟性すなわち可撓性、たとえば低温での弾性も最終生成物に付与され得る。

このようなポリマーの製造は業界で周知であ

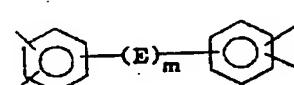


であり、 R^5 は置換または非置換のヒドロカルビレンである。また上記一般式 (II) 中、各 R' はそれぞれ独立に選択された置換または非置換のヒドロカルビル基であり、 R^2 は次のものから成る群から選択された基である。

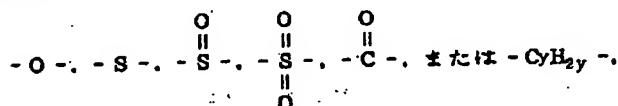


り、たとえば米国特許第3,254,50号および第4,395,527号（これらの両者を援用して本明細書の開示内容に含める）の教示するところに従つて製造できる。一般に、二無水物をジアミンと、特に本発明ではジアミノで末端停止したポリジオルガノシロキサンと、反応させてポリアミド酸を形成し、その後このポリアミド酸を加熱して環化することによつてポリイミドを製造する。

上記式 (IV) 中の Ar は四価のベンゼンもしくはナフタレン核または次式の四価の基であることができる。

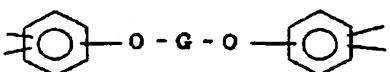


ここで、 m は 0 または 1 であり、 E は次のものである。

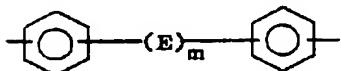


ただし γ は $/-\infty$ の整数である。

さらに好ましい態様では、ジケライムに対する最終生成物の溶解性を高めるようなジエーテル結合が式(IV)の Ar に包含される。すなわち、このさらに好ましい態様では式(IV)の Ar は次式の四価の残基である。



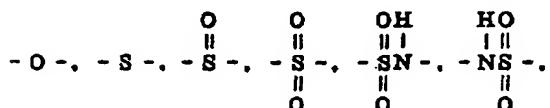
ここで G はフェニレンまたは次式の基である。



ただし E と m は既に定義したとおりである。

特に好ましい式(IV)の Ar は次式を有するものである。

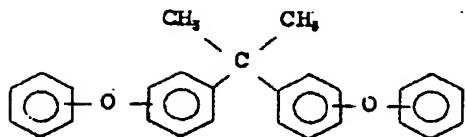
ヘテロ原子は N、O および S から選択される)であり、Z は



HO OH O O
 $-NC-$, $-CN-$, $-C-O-$, または $-O-C-$;
 であり、R' は凡の範囲内に入るヒドロカルビレン基である。R は低級アルキレン基が好ましく、プロピレンが最も好ましい。これらの基とその他の適当な R 基は業界で公知であり、米国特許第 3,325,450 号および第 4,395,527 号にさらに詳しく記載されている。

R' 基はそれぞれ独立に選択された一価で置換または非置換の、ポリシロキサンのケイ素原子に結合している典型的な基のいずれでもよい。

さらに好ましい R' 基にはメチル、エチル、プロピルまたはブチル基のような低級アルキル基、フェニル基、ビニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等がある。当業者は最終生成物の所望の



適切な Ar 基と対応する二無水物反応体のさらに完全なリストは米国特許第 4,395,527 号に見い出しができる。

R は置換または非置換のヒドロカルビレン基のいずれでもよく、たとえば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、イソブチレンのように炭素原子を約 20 個まで有する直鎖もしくは分枝のアルキレン基、骨格鎖が 1 個以上のフェニレン基で中断されており炭素原子を約 20 個まで有するアルキレン基、または次式の基である。

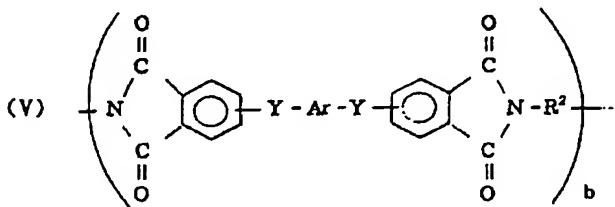


ここで、Q はフェニレンもしくはナフタレンのような置換もしくは非置換の芳香族ヒドロカルビレン基のいずれかまたは複素環式芳香族基(ただし、

特性に応じて適当な R' 基とその他の基を、余分な実験をすることなく適当な割合で選択することができる。

上記の式(I)と(IV)で、 α は $/-\infty$ の整数であることができ、 $/\alpha$ より大きいと好ましい。また、 α は $/$ より大きい任意の整数であることができ、 β ~ 約 100 が好ましい。

本発明では式(IV)で表わされる前記のポリマー単位に加えて、次式(V)の有機ポリイミド単位のブロックも少なくとも 1 つ存在する必要がある。

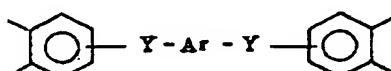


これによつて、本発明のコポリマーの高いガラス転移温度(約 100 ~ 300 ℃ が典型であり、150 ~ 300 ℃ が好ましい)を有するブロックが得られ

る。

このような単位によつて最終生成物が熱可塑性を有するようになることは当業者には理解されよう。したがつて、本発明の新規な組成物は「熱可塑性エラストマー」と最も良く扱わすことができる。

式(V)のArは二個の芳香族基のいずれであることもでき、式(IV)のAr基よりは多少狭いのが好ましい。すなわち、式(V)の

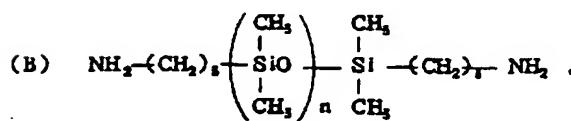
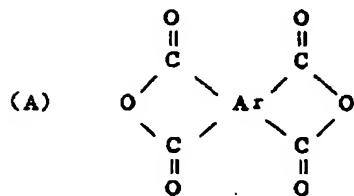


は、その芳香族基がYを介してフェニル基に二価結合する必要があるという点で式(IV)のArの重辟と考えることができる。Yは炭素またはイオウ原子であり、炭素原子が好ましい。式(V)の適当なAr基は当業者が容易に決定できる。

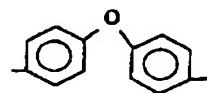
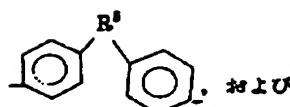
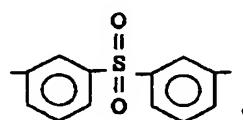
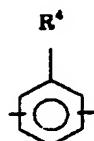
本発明に従つてシケライム可溶性シロキサン-イミドコポリマーを得るのに重大なことは、R²

いのが好ましい。

本発明の特に好ましい態様では式(IV)の構造単位の有機ポリイミド部分は式(V)の構造単位と同じである。こうすると当業者は、式(IV)と(V)の中間体ポリマーを最初に形成する必要なく一段階で本発明の組成物を共重合することができる。たとえば、式(IV)の中間体ポリマーは次式(A)の二無水物と次式(B)のアミノで末端停止したシロキサンを反応させて製造し、



が次のものから成る群から選択された基でなければならないということである。

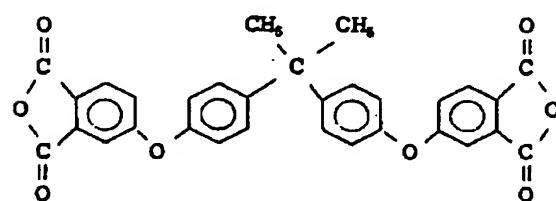


ここで、R⁴は炭素原子を1~4個有するアルキル基であり、炭素原子1~3個が好ましく、メチルが最も好ましい。またR⁵は炭素原子を1~4個有するアルキレン基であり、炭素原子1または2個が好ましく、メチレンが最も好ましい。

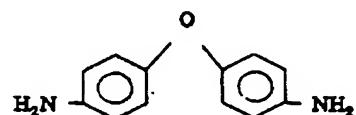
式(V)ではR²は1に等しいかまたはこれより大きい任意の整数であることができ、10より大き

式(V)の中間体ポリマーは

(C)

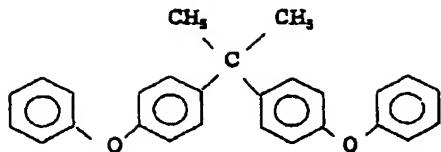


と、たとえば次式



のジアミンとを反応させて製造する。

反応体(A)のArが次式を有する場合、

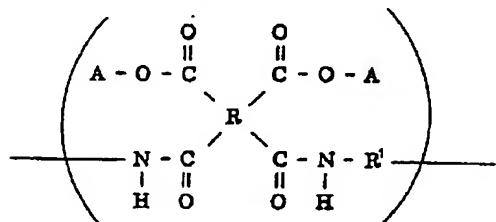


これは反応体 (C)と同じである。反応体 (C)と(D)の反応は反応体 (A)と(B)の反応に比べて極めて速いことが判明した。したがつて、反応体 (D)が全部使い尽されるまでは有機ポリアミド酸プロックのみが形成され、次いで残っている二無水物(すなわちAとC)とアミノシロキサンから酸アミド-シロキサンプロックが形成される。

しかし、反応対 (A)と(C)が同一でない場合、プロックコポリマーを得るためにまず葉界で公知の方法によつて式(4)と(5)の中間体ポリマーを形成する必要がある。これらの中間体ポリマーが形成されたらこれらを互いに重合させて本発明の組成物を形成する。本発明のコポリマーの他の製造方法は当業者には自明であろう。

上述した組成物は半導体、電子デバイス等の

援用によつて本明細書中に包含する)には、次式の感光性ポリアミド酸組成物からホトレジストが製造できることが開示されている。



ここで、Rは四価の有機基または四価のオルガノシロキサン含有基であり、R'は二価の有機基または二価のオルガノシロキサン含有基であり、Aは感光性のアクリレート、シンナメートまたは2,3-ジフェニルシクロプロベノールエステル含有基である。

たとえば、クレイ (Kray) が葉界に教示しているように、ポリアミド酸をシリコンウェーハのような基板に塗布し、次にこの基板にマスクを付け、マスクされていない部分に架橋を起こさせるように光源にさらし、その後架橋したポリアミド

保護コーティングの分野で特に有用であろう。

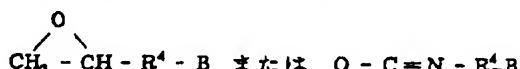
本発明のコポリマーは単に従来技術の有機ポリイミドとシロキサン-イミドの中間のガラス転移温度を示し、したがつてそのような従来技術の組成物の中間の有用な加工範囲を示すだけであると予想されるであろうが、全く驚くべきことに、本発明をなすことのできるような従来技術のポリイミドの組み合せでは2種の異なるガラス転移温度を有すると考えられる組成物が得られる。こうして、本発明によつて、従来技術の教示から予期されるであろうよりもずっと広い温度範囲で有用な新規なコポリマーが得られるのである。

本発明の別的一面において、かつ本明細書中に開示した組成物のジグライム溶解性の結果として、ホトレジストの製造に有用な組成物を調製することが可能である。

1984年1月24日に出願されたW. D. クレイ (Kray) の同時係属中の米国出願番号第573,583号およびG. ディビス (Davis) の米国出願(これら双方とも本発明の願受人に譲渡されており、

はおけないが架橋していないポリアミド酸は接着する基材にホトレジストをさらすことによつて露光した基板を現像し、最後に現像したホトレジストをポリアミド酸がポリイミドに転換されるのに充分な温度に加熱する。上述した理由により、ホトレジストの製造に本発明のジグライム可溶性組成物を使用することが望ましいであろう。これは、式(I)のR基の1個以上にたとえば式

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ の基を結合することによつて容易に達成することができる。このカルボン酸基は、本発明の組成物をイミド化した後、次式の感光性化合物と反応させることができる。



ここで、R'は炭素原子を1~8個有する二価の基であり、Bは感光性のアクリレート、シンナメートまたは2,3-ジフェニルシクロプロベノールエステルを含有する基である。こうして、感光

性ポリアミド酸組成物ではなく感光性ポリイミド組成物が得られ、これは常用の方法によつてシリコンウェーハのような基板に塗布することができ、この塗被基体を所望のパターンが得られるようにマスクで被覆した後適当な光源にこの基体を露光し、その後この露光した基体を、適当な溶媒にさらすことによつて現像する。クレイ(Kray)の場合と同様に架橋していない組成物は溶媒に可溶であり、一方架橋した組成物は不溶である。感光性の基が結合している本発明の組成物を使用することの利点は、ホトレジストを高温にさらしてイミド化を起こさせる必要がないことである。

当業者が本発明をさらによく理解できるよう以下に限定するためではなく例示のために実施例を挙げる。他に特記しない限り部は全て重量による。

実施例

以下の実施例で本発明の実施を例示するため使用したモノマーは次のとおりである。

SDA 3,3'-スルホニルジアニリン

窒温で SDA を 1.24 g (0.005 モル) 加えた。激しく攪拌しながら室温で 24 時間反応を続けた。可溶性ポリアミド酸溶液を得た。

実施例 / b

実施例 / a に記載の手順を繰り返した。ただし、反応体としては無水 NMP 20 mL 中の BPADA 5.20 g (0.01 モル) と TDA 1.22 g (0.01 モル) を使用した。室温で 24 時間反応させて可溶性のポリアミド酸を得た。

実施例 / c

実施例 / a に記載の手順を繰り返した。ただし、反応体としては無水 NMP 20 mL 中の BPADA 2.60 g (0.005 モル) と MDA 0.99 g (0.005 モル) を使用した。室温で 24 時間反応させて可溶性のポリアミド酸を得た。

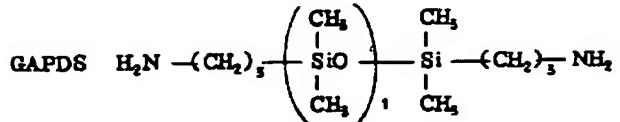
実施例 / d

実施例 / a に記載の手順を繰り返した。ただし、反応体としては無水 NMP 30 mL 中の BPADA 6.24 g (0.012 モル) と ODA 2.49 g (0.012 モル) を使用した。室温で 24 時間反

BTDA 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

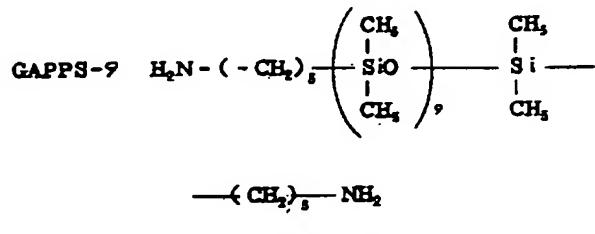
TDA 2,4-トルエンジアニリン

MDA メチレンジアニリン



ODA オキシジアニリン

BPADA ピスフェノール-A-二無水物



PMDA ピロメリト酸二無水物

実施例 / a

100 mL の丸底フラスコに BPADA を 2.60 g (0.005 モル) および無水 N - メチルピロリドン (NMP) を 25 mL 入れた。BPADA を溶解した

応させて可溶性のポリアミド酸を得た。

実施例 / a

丸底フラスコに BTDA を 6.44 g (0.02 モル) と無水 NMP を 27 g 入れた。BTDA が溶解した後溶液に TDA を 3.66 g (0.03 モル) 室温で加えた。別のフラスコで、BTDA 6.44 g (0.02 モル) を無水 NMP 34 g 中で GAPPS-9 8.40 g (0.01 モル) と反応させた。これらの 2 種の溶液を 16 時間反応させ、この時点で 2 つと一緒にし、さらに 48 時間室温で反応させて均質なポリアミド酸溶液を得た。

実施例 / b

丸底フラスコに PMDA を 5.43 g (0.02 モル)、ODA を 4.00 g (0.02 モル)、および無水 NMP を 55 mL 入れた。反応を室温で 2 時間行ない、この時点で溶液に GAPPS-9 を 8.40 g (0.01 モル) 加えた。反応をさらに 48 時間続けて可溶性のポリアミド酸溶液を得た。

実施例 / a

100 mL の丸底フラスコに BPADA を 2.28 g

(0.014モル)、GAPDSを3.48g(0.014モル)、および無水NMPを30ml入れた。反応を室温で24時間実施してポリアミド酸溶液を得た。

実施例 3b

100mlの丸底フラスコにBPADAを7.80g(0.015モル)、TDAを1.22g(0.01モル)、および無水NMPを40ml入れた。室温で3分間激しく攪拌した後、GAPPS-9を4.20g(0.005モル)加えた。反応を24時間続けて可溶性のポリアミド酸溶液を得た。

実施例 3c

100mlの丸底フラスコにBPADAを10.48g(0.02モル)、GAPPS-9を17.64g(0.021モル)、およびNMPを60ml入れた。別のフラスコで、BPADA 4.68g(0.009モル)とMDA 1.586g(0.008モル)を無水NMP 20mlに加えた。次に、これら2種の溶液を室温で24時間反応させ、この時点できれいにし、さらに48時間室温で反応させてポリアミド酸溶液を得た。

さらに48時間反応させた。

実施例 5

上記の溶液を0.070×4×4インチのテフロン(Teflon[®])製金型内に注ぎ、強制空気流オープン中約25°Cで20時間、その後別の強制空気流オープン中約250°Cで45分間加熱することによってイミド化を実施した。20インチ/分のクロスヘッド速度を用いる標準法によつて各サンプルの引張強さをテストした。結果を表Iに示す。

実施例 6

次に、引張強さの測定に使用した注形フィルムの小片を5~20倍の重量のジグライム中に入れ、90°Cで約15分加熱した。このジグライム溶解性テストの結果も表Iに示す。

実施例 3d

100mlの丸底フラスコにBPADAを16.2g(0.031モル)、メチルエチルケトン(MEK)80ml中のODAを6.08(0.03モル)、および無水NMPを35ml入れた。もう1つの100mlの丸底フラスコにBPADAを10.48(0.02モル)、MEK 40ml中のGAPDSを4.97g(0.021モル)、および無水NMPを15ml入れた。4時間の反応後これら2種の溶液を互いに混合し、次いでさらに16時間反応を続けて均質なポリアミド酸溶液を得た。

実施例 4a

100mlの丸底フラスコにBPADAを10.48(0.02モル)、GAPPS-9を17.64g(0.021モル)、および無水NMPを60ml入れた。別の100mlの丸底フラスコにBTDAを4.188g(0.013モル)、TDAを1.466g(0.012モル)、および無水NMPを25ml入れた。これらの溶液を各々24時間反応させ、この時点できれいにし、互いに混合し、可溶性のポリアミド酸を得るように

表 I

実施例	ブロック構造	ジグライム溶解性	引張強さ(psi)
1a	(BPADA-SDA)	なし	脆すぎてテストできない
1b	(BPADA-TDA)	なし	3500
1c	(BPADA-MOA)	なし	脆すぎてテストできない
1d	(BPADA-ODA)	なし	脆すぎてテストできない
2a	[(BTDA-TOA) ₂ (BTDA-GAPPS-9)]	なし	4700
2b	[(PMDA-TOA) ₂ (PMDA-GAPPS-9)]	なし	脆すぎてテストできない
3a	BPADA-GAPDS	あり	5350
3b	[(BPADA-TDA) ₂ (BPADA-GAPPS-9)]	あり	4600
3c	[(BPADA-MDA) ₂ (BPADA-GAPPS-9) ₂₀]	あり	3500
3d	[(BPADA-ODA) ₂₀ (BPADA-GAPPS-9) ₂₀]	あり	6100

4a ((BTDA-TDA)₁₂ なし 3350
(BPADA-GAPPS
-9)₂₀

これらの結果が示しているのは、本明細書中に開示した教示を実施したときにだけ、低ガラス転移温度のポリマーブロックを少なくとも1つと高ガラス転移温度のポリマーブロックを少なくとも1つを有するジケライムに可溶なポリイミドが得られるということである。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
代理人 (7830) 生瀬徳二

THIS PAGE BLANK (USPTO)